

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN



(11)Publication number : 09-015903

(43)Date of publication of application : 17.01.1997

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

(21)Application number : 07-182214

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 27.06.1995

(72)Inventor : MATSUMURA YASUO  
SATO SHUJI  
NAKAGAWA ERIKO

## (54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To stably form a copied image having high image quality by mixing a bonding resin with a colorant, dispersing the resultant compsn. in an aq. medium, forming particles having surface ruggedness and sphering or deforming the particles by heating.

CONSTITUTION: A bonding resin is mixed with a colorant in a solvent immiscible with water, the resultant compsn. is dispersed in an aq. medium by stirring in the presence of a dispersion stabilizer and the solvent is evaporated by rapid heating or under reduced pressure. Since the solvent is removed from the interiors of particles after thin films are formed on the surfaces of the particles, amorphous toner particles having surface ruggedness are formed. After the solvent is perfectly evaporated, the particles are further heated. By this heating, the particles are held at the glass transition temp. of the bonding resin or above, sphering or deformation proceeds and the shape of the particles can be controlled by selecting temp. and time. The colorant becomes liable to transfer to parts near the surfaces of the resultant toner particles and surface hardness is increased.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 28.01.2003

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection] 2003-03135[Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection] 27.02.2003

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-15903

(43)公開日 平成9年(1997)1月17日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

G 0 3 G 9/087

識別記号

庁内整理番号

F I

G 0 3 G 9/08

技術表示箇所

3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平7-182214

(22)出願日

平成7年(1995)6月27日

(71)出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72)発明者 松村 保雄

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 佐藤 修二

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 中川 江利子

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(74)代理人 弁理士 渡部 剛 (外1名)

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナーおよびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 良好な現像性、転写性、定着性、クリーニング性と、キャリアおよび感光体の汚染の低減を実現し、安定した帯電性を示し、さらにブレードクリーニングによってもクリーニング不良が発生せず、回収されたトナーを現像機に戻して再使用する場合にも、高画質の複写像を安定して形成することが可能な静電荷像現像用トナーおよびその製造方法を提供する。

【構成】 静電荷像現像用トナーの製造方法は、結着樹脂と着色剤とを水と混和しない溶剤中で混合する工程、得られた組成物を分散安定剤の存在下で水系媒体中に分散させる工程、得られた懸濁液から加熱および／または減圧により溶剤を除去し、表面に凹凸を有する粒子を形成する工程、および加熱により球形化または変形する工程よりなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂と着色剤とを水と混和しない溶剤中で混合する工程、得られた組成物を分散安定剤の存在下で水系媒体中に分散させる工程、得られた懸濁液から加熱および／または減圧により溶剤を除去し、表面に凹凸を有する粒子を形成する工程、および加熱により球形化または変形する工程を有することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項2】 結着樹脂と着色剤とを水と混和しない溶剤中で混合する工程、得られた組成物を分散安定剤の存在下で水系媒体中に分散させる工程、得られた懸濁液を水系媒体で希釈する工程、得られた懸濁液から加熱および／または減圧により溶剤を除去し、表面に凹凸を有する粒子を形成する工程、および加熱により球形化または変形する工程を有することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項3】 結着樹脂と着色剤とを水と混和しない溶剤中で混合する工程、得られた組成物を粘度調整剤を含有する水系媒体中に分散させ、かつ分散安定剤含有溶液を添加する工程、得られた懸濁液を水系媒体で希釈する工程、得られた懸濁液から加熱および／または減圧により溶剤を除去し、表面に凹凸を有する粒子を形成する工程、および加熱により球形化または変形する工程を有することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項4】 結着樹脂と着色剤とを水と混和しない溶剤中で混合し、得られた組成物を分散安定剤の存在下で水系媒体中に分散させ、次いで加熱および／または減圧により溶剤を除去して表面に凹凸を有する粒子を形成させ、さらに加熱により球形化または変形させることによって製造された粒子よりなることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真法または静電記録法等により形成される静電潜像を現像するための静電荷像現像用トナーおよびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電子写真法等、静電荷像を経て画像情報を可視化する方法は、現在様々な分野で利用されている。電子写真法においては、帯電、露光工程により感光体上に静電潜像を形成し、トナーを含む現像剤で現像し、トナー像の転写、定着工程を経て可視化される。ここで用いられる現像剤には、トナーとキャリアからなる二成分現像剤と、磁性トナーまたは非磁性トナーを単独で用いる一成分現像剤とがあるが、そのトナーの製造は、通常、熱可塑性樹脂を顔料、帯電制御剤、ワックス等の離型剤と共に溶融混練し、冷却後、微粉碎し、さらに分級する混練粉碎法が使用されている。これ等のトナーには、必要に応じて流動性やクリーニング性を改善するための無機、有機の微粒子が添加されトナー粒子表面

に付着させる。

【0003】通常の混練粉碎法では、トナーの形状およびトナーの表面構造は不定形であり、使用材料の粉碎性や粉碎工程の条件により微妙に変化するものの、意図的なトナー形状および表面構造の制御は困難である。また、特に粉碎性の高い材料を用いたトナーの場合、現像機中における機械力などにより、さらに粉碎されて微粉の発生を招いたり、トナー形状の変化を招いたりすることがしばしば生じる。これらの影響により二成分現像剤においては、微粉がキャリア表面に固着して現像剤の帯電劣化が加速されたり、一成分現像剤においては、粒度分布の拡大によりトナーの飛散が生じたり、トナー形状の変化による現像性の低下により画質の劣化が生じ易くなったりする。また、ワックス等の離型剤を内添してトナー化する場合、熱可塑性樹脂との組み合わせによっては、表面に離型剤が露出して現像に際して種々の影響を与えることが多い。特に高分子量成分により弾性が付与された、やや粉碎しにくい樹脂とポリエチレンワックスとの組み合わせでは、トナー表面に、ポリエチレンの露出が多くみられる。これらは定着時の離型性や感光体上からの未転写トナーを除去する、クリーニング性の点では有利であるものの、表面のポリエチレンワックスが機械力により容易に移行するために、現像ロール、感光体およびキャリアの表面汚染を生じやすくなり、信頼性の低下につながる。

【0004】また、トナー形状が不定形であることにより、流動性助剤の添加によっても流動性が十分でなく、使用中に機械力によりトナー表面の微粒子がトナー凹部に移動して、経時的に流動性が低下し、現像性、転写性、クリーニング性が悪化する。また、クリーニングにより回収されたトナーを再び現像機に戻して使用すると、さらに画質の低下を生じやすい。これらを防ぐために、さらに流動性助剤を増加すると、感光体上への黒点の発生や助剤粒子の飛散を生じるという問題が生じる。

【0005】一方、混練粉碎したトナーを球形化すると、機械力による形状変化が生じ難くなり、また、流動性助剤のトナー表面凹部への移動の影響も少なくなるため、耐久性が高まる。また、通常、現像や転写工程における粒径選択性が緩和されるために、現像剤の維持性が高まり、特に感光体上の転写残留トナーを現像機に戻して再使用するトナーリサイクル現像では、現像剤の耐久性に改善効果が高い。また、完全に球形化しなくても、粉碎法により得られたトナーの表面を滑らかにしたり、突起部を丸めるように変形させても類似の効果が得られることが多い。トナーの球形化または変形化処理の例としては、ハイブリダイザー等による機械力によるものや、熱風処理などの乾式処理方法が一般的である。しかしながら、前者は単位重量当りの処理時間が多くかかりすぎたり、熱可塑性樹脂の種類によっては、十分に球形化が進まないなどの問題があり、また、後者は、処理時

に通常 300℃以上の高温が必要であり、樹脂の分解や酸化が生じるために帯電性に異常が生じやすく、また、処理効率を高めようとする、トナー粒子間の合一が進み、粒径分布が大巾に大粒径側に移動する等の問題がある。

【0006】その他、トナー成分を揮発性溶剤に含ませ、分散安定剤を含む水と混合して乳化させて球状トナーを得る方法（特開昭 63-25664 号公報）、着色剤を含む単量体組成物を水中に難水溶性無機化合物粉末を分散安定剤として使用して分散させた後、懸濁重合する方法（特開平 4-195153 号公報）など種々の方法が提案されているが、形状の制御性や粒度分布の制御性の点で問題があり、未だ十分なものではない。ところで、完全球形のトナーは、ブレードクリーニング方式と組み合わせると、クリーニング不良を発生することが多く、したがって、球に近いブレードクリーニングは可能であるような形状のものが得られるように、トナーの製造条件を制御することが望まれている。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、混練粉碎法によるトナーの上記の欠点、およびトナー球形化による上記の問題点を解消することを目的としてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、二成分現像剤として用いた場合、トナー形状と表面組成構造の制御により良好な現像性、転写性、定着性、クリーニング性と、キャリアおよび感光体の汚染の低減を実現し、安定した帯電性を示し、また、一成分現像剤として用いた場合、トナー形状と表面組成構造の制御により、現像ロールおよび感光体の汚染を防止し、良好な現像性、転写性、定着性、クリーニング性により安定した画像維持性を実現し、さらにクリーニングにより回収されたトナーを現像機に戻して再使用する場合にも、高画質の複写像を安定して形成することが可能な静電荷像現像用トナーおよびその製造方法を提供することにある。本発明の他の目的は、ブレードクリーニング法に適用できるような精密な形状制御を行うことができる静電荷像現像用トナーの製造方法を提供することにある。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法の第 1 のものは、結着樹脂と着色剤とを水と混和しない溶剤中で混合する工程、得られた組成物を分散安定剤の存在下で水系媒体中に分散させる工程、得られた懸濁液から加熱および／または減圧により溶剤を除去し、表面に凹凸を有する粒子を形成する工程、および加熱により球形化または変形する工程を有することを特徴とする。本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法の第 2 のものは、結着樹脂と着色剤とを水と混和しない溶剤中で混合する工程、得られた組成物を分散安定剤の存在下で水系媒体中に分散させる工程、得られた懸濁液を水系媒体で希釈する工程、得られた懸濁液か

ら加熱および／または減圧により溶剤を除去し、表面に凹凸を有する粒子を形成する工程、および加熱により球形化または変形する工程を有することを特徴とする。また、本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法の第 3 のものは、結着樹脂と着色剤とを水と混和しない溶剤中で混合する工程、得られた組成物を粘度調整剤を含有する水系媒体中に分散させ、かつ分散安定剤含有溶液を添加する工程、得られた懸濁液を水系媒体で希釈する工程、得られた懸濁液から加熱および／または減圧により溶剤を除去し、表面に凹凸を有する粒子を形成する工程、および加熱により球形化または変形する工程を有することを特徴とする。

【0009】本発明においては、結着樹脂と着色剤とを水と混和しない溶剤中で混合した後、得られた組成物を水系媒体中にて分散安定剤の存在下で攪拌して分散させ、その後、急速に加熱または減圧しながら溶剤を蒸発させるので、粒子表面に薄皮状態に膜が生成した後、粒子内部から溶剤が抜け出るために、表面に凹凸を有する不定形状のトナー粒子が形成される。完全に溶剤を蒸散させた後、本発明においては、さらに加熱するが、この加熱によって結着樹脂のガラス転移点以上に保持すると、球形化または変形が進行し、そして温度および時間を選択することにより、不定形から完全まで粒子の形状を制御することができる。それによりトナー粒子表面近傍に、着色剤が移行し易くなり、表面強度が高くなり、結果として耐久性が高くなると考えられる。

【0010】この場合、溶剤蒸散時の粒子の合一を効果的に抑制するためには、結着樹脂と着色剤とを水と混和しない溶剤中で混合し、分散安定剤の存在下で水系媒体中に分散させた後、得られた懸濁液をさらに水系媒体で希釈し、その後加熱および／または減圧により溶剤を除去するのが有効である。また、上記分散安定剤の存在下で水系媒体中に分散させる際に、水に対して親和性の高い粘度調整剤を添加すると、分散時の剪断応力が有効に働き、高い溶質濃度においても粒径および粒径分布を制御できると共に、分散後の合一を防ぐことができる。また、分散処理により得られた懸濁液を水系媒体で希釈する場合には、粘度調整剤等のトナーに及ぼす影響を最小限に制御できるのでより好ましい。

【0011】以下、本発明について詳細に説明する。本発明では、まず最初の工程において、結着樹脂と着色剤とを混合するが、混合は水と混和しない溶剤中で行うことが必要である。何故ならば、例えば、特開昭 52-9435 号公報に開示されているようなアルコールを始めとする水混和性有機溶剤を用いて混合すると、疎水性シリカを併用した場合等においてはその分散等に有利であるものの、加熱により軟化したトナー粒子の合一が生じるため、媒体中のトナー濃度をかなり低下させなければトナー凝集を防ぐことができないからである。

【0012】本発明において、水と混和しない溶剤と

は、常温で水に対する溶解度が30%以下のものを意味し、具体的には、ジエチルエーテル、イソプロピルエーテル等のエーテル系溶剤、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素系溶剤、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸n-プロピル等のエステル系溶剤、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、またはそれ等を混合したもの等をあげることができる。

【0013】本発明において結着樹脂としては、公知のものならば何如なるものでも使用することができる。具体的には、熱可塑性樹脂、例えば、スチレン、パラクロロスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等の不飽和結合を有するエステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和結合を有するニトリル類、ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類、エチレン、プロピレン、ブタジエン等のオレフィン類等の単量体を用いた重合体または共重合体、またはこれらの混合物等があげられ、さらにはエポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂等の非ビニル系縮合樹脂、これら縮合樹脂に前記ビニル系樹脂を混合したもの、これら重合体の存在下でビニル系単量体を重合することによって得られるグラフト重合体等を使用することができる。

【0014】着色剤としては、カーボンブラック、クロムイエロー、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、スレンイエロー、キノリンイエロー、パーマネントオレンジGRT、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、ウオッチャングレッド、パーマネントレッド、ブリリアントカーミン3B、ブリリアントカーミン6B、デュボンオイルレッド、ピラゾロンレッド、リゾールレッド、ローダミンBレーキ、レーキレッドC、ローズベンガル、アニリンブルー、ウルトラマリーナブルー、カルコイルブルー、メチレンブルークロリド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーンオキサレート等をあげることができる。

【0015】本発明においては、上記結着樹脂には、必要に応じて、磁性体、帯電制御剤、離型剤等を内添剤として含有させることができる。磁性体としては、フェライト、マグネタイト、還元鉄、コバルト、ニッケル、マンガン等の金属またはそれ等の合金、またはそれ等金属を含む化合物をあげることができる。帯電制御剤としては、4級アンモニウム塩化合物、ニグロシン系化合物、

アルミニウム、鉄、クロム等の錯体からなる染料、トリフェニルメタン系顔料等、公知のものをあげることができる。

【0016】また、離型剤としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等の低分子量ポリオレフィン類、加熱により軟化するシリコン樹脂、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、ステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド類、カルナウバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、木ロウ、ホホバ油等の植物系ワックス、ミツロウ等の動物系ワックス、モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロープシユワックス等の鉱物・石油系ワックス、およびそれ等の変性物が使用できる。これら離型剤を使用する場合、一般には、カルナウバワックスやキャンデリラワックスのような極性の大きなロウエステルを含有するワックスの場合は、トナー粒子表面におけるワックスの露出量が大きく、反対に、ポリエチレンワックスやパラフィンワックスのように極性の小さいワックスの場合は、表面への露出量が減少する傾向にあるが、本発明においては、トナー粒子表面におけるこれら離型剤の露出量が小さくなる。なお、トナー表面における離型剤量の増減は、定性的には走査型電子顕微鏡で観察できるほか、The Annual Conference of Japan Hard Copy for the Society of Electrophotography of Japan, p33(1989)に提案されているようなX線電子分光方法(XPS)により定量的に確認することができる。

【0017】上記の成分を水と混和しない溶剤に加え、例えば、ボールミル等の混合機により混合した後、得られた組成物は次の工程において、分散安定剤の存在下で水系媒体中に分散させる。水系媒体としては、水が使用されるが、水と混和する溶剤またはさらに分散剤を加えてもよい。このような混和性溶剤としては、メタノール、エタノール等のアルコールやアセトンのようなケトン類があげられる。この工程では、粒子の合を防止するために分散安定剤を存在させることが必要であり、それにより実用的なトナー濃度でトナー粒子の球形化処理を行うことができる。

【0018】本発明において分散安定剤としては、常温固体の水溶性ポリマーが好ましく使用され、具体的には、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース系化合物、ポリビニルアルコール、ゼラチン、でんぷん、アラビアゴム等が使用できる。また、分散安定剤としては、上記水溶性ポリマーの外に、難水溶性かつ親水溶性の無機微粉末を用いることができる。使用できる無機微粉末としては、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸三カルシウム(ヒドロキシパタイト)、クレイ、ケイソウ土、ベントナイト等があげられる。これらの中でも、炭酸カルシウム、リン酸三カルシウム等は、

トナー分散系において微細粒子の生成が容易であり、かつ除去が容易であるので好ましい。

【0019】その場合、さらに粘度調整剤を添加してもよい。粘度調整剤としては、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール等をあげることができる。また、分散安定性を高めるために、界面活性剤を併用することも可能である。界面活性剤としては、硫酸エステル塩系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系等のアニオン界面活性剤、アミン塩型、4級アンモニウム塩型等のカチオン界面活性剤、ポリエチレングリコール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物系、多価アルコール系等の非イオン界面活性剤等が使用できる。

【0020】本発明において、分散処理は、上記の分散安定剤を水系媒体中に、0.05重量%～3.0重量%、より好ましくは、0.1重量%～2.0重量%の範囲の濃度になるように含有させ、攪拌することによって行えばよい。分散安定剤の添加は、あらかじめ水系媒質中に添加しておいてもよいが、粒径分布を狭くするために分散処理の間に逐次添加してもよい。攪拌は、例えば、ホモキサー等の公知の手段によって行うことができ、それによって上記成分の組成物が微粒子状に懸濁した懸濁液が得られる。

【0021】上記のようにして得られた懸濁液は、所望に応じて水系媒体によって希釈する。水系媒体としては純水が好ましい。希釈は、希釈後のトナー濃度が2～40重量%の範囲になるように行うのが望ましい。それによりトナー粒子の合を効果的に防止することができる。

【0022】次いで、得られた懸濁液を、急速に溶剤の沸点以上に加熱することによりおよび/または減圧して\*

スチレン- $n$ -ブチルメタクリレート樹脂

85g

( $M_n=9000$ ,  $M_w=120000$ ,  $T_g=62^\circ\text{C}$ )

(共重合比80:20、三洋化成社製)

ポリエチレンワックス微粉末(分子量3000)

5g

(商品名:PE130、ヘキスト社製)

カーボンブラック(R330、キャボット社製)

10g

酢酸エチル

300g

上記成分をボールミルによって10時間混合して分散させた。得られた分散液を、ポリエチレングリコール(#1000、和光純薬社製)20%およびリン酸三カルシウム0.6%を含む水溶液1500gに投入し、ホモキサーによって3分間分散処理した。その後、ウォーターバス中において83℃に保持し、スリーワンモーターにて攪拌しながら3時間保持した。それにより平均粒子径6.5 $\mu\text{m}$ の粒子を形成させた。得られた懸濁液における粒子の形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、凹部を有する規則性のない不定形の形状を有していることが確認された。この状態の懸濁液の温度を98℃に上昇し、その温度で3時間保持して、ほぼ同一粒子径のま

\*溶剤を除去する。加熱処理は、急速に温度を上昇した後、一般に50～90℃の温度で1～6時間保持することによって行うのが好ましい。また、減圧は、 $7.4 \times 10^4 \text{ Pa} \sim 8.0 \times 10^3 \text{ Pa}$  (560～60mmHg)までが好ましい。それにより、粒子表面に薄皮状態の膜が形成された後、内部の溶剤が抜け出ることによって、表面に凹凸を有する粒子が形成される。

【0023】溶剤が蒸散により除去された後、懸濁液をさらに加熱して、粒子の球状化または変形を行う。加熱温度は、結着樹脂のガラス転移点以上の温度で、50～100℃の範囲であるのが好ましい。その後、懸濁液を冷却し、濾過し、水洗し、必要に応じて、解砕・篩分することにより、所望のトナーを得ることができる。なお、親水性無機分散安定剤として、例えば、炭酸カルシウムあるいはリン酸三カルシウム等が使用された場合には、懸濁液に塩酸あるいは水酸化ナトリウム等を添加して形成されたトナー粒子表面に付着している親水性無機分散剤を溶解させるのが好ましい。

【0024】本発明においては、得られるトナーは、粒子径が制御された球形の形状を有するものであるが、特に平均粒子径が3～9 $\mu\text{m}$ の範囲に制御されたものが好ましい。

【0025】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は、これら実施例に何等限定されるものではない。以下の、説明において「部」はすべて「重量部」を意味する。また、粒子径およびその分布の測定に関しては、コールターカウンターTA2型(コールター社製)を用いて行った。

実施例1

まで球形化して球形粒子を得た。

【0026】その後、ウォーターバス中に水を投入し、2時間で35℃まで冷却した。さらに吸引濾過による純水洗浄処理を5回繰り返した。次いで真空乾燥機で乾燥し、解砕した後、43 $\mu\text{m}$ 網でふるい、平均粒径6.6 $\mu\text{m}$ のトナーを得た。得られたトナーを走査型顕微鏡で観察したところ、トナーは完全に球形化していることが確認された。得られた球形トナーおよび上記の凹部を有する規則性のない不定形のトナーについて、それぞれ疎水性シリカ(比表面積換算径12nm)0.8%を添加し、そして、平均粒子径65 $\mu\text{m}$ のフェライトキャリアと5:95の重量比率で混合して現像剤を得た。これら

の現像剤について、ブラシクリーニング機構を設けた複写機（Vivace 500改造機、富士ゼロックス社製）によって転写効率の評価を行ったところ、この球形トナーは98%の転写効率を示し、他方、凹部を有する規則性のない不定形のトナーは89%の転写効率を示した。また、この球形トナーについて繰り返し使用して、\*

ポリエステル樹脂（ビスフェノール系樹脂、花王社製） 90 g  
(Mn=6000、Mw=70000、Tg=64℃)  
カーボンブラック（BP1300、キャボット社製） 10 g  
ジエチルエーテル/ジクロロメタン混合溶液（50：50） 300 g

上記成分をボールミルによって10時間混合して分散させた。得られた分散液を、アラビアゴムの2%水溶液400gに投入し、ホモミキサーによって3分間分散処理した。その後、2000gの純水中に投入し、ウォーターバス中において80℃に保持し、スリーワンモーターにて攪拌しながら4時間保持した。それにより平均粒子径5.2μmの凹部を有する規則性のない不定形粒子を得た。この状態の懸濁液の温度を98℃に上昇し、その温度で1時間保持して、ほぼ同一粒子径のままで球形化して、球形であるが表面に部分的に凹凸を有する粒子を得た。

【0028】その後、ウォーターバス中に水を投入し、2時間で35℃まで冷却した。さらに吸引濾過による純水洗浄処理を5回繰り返した。次いで真空乾燥機で乾燥し、解砕した後、43μm網でふるい、平均粒径5.4※

ポリエステル樹脂（ビスフェノール系樹脂、花王社製） 90 g  
(Mn=6000、Mw=70000、Tg=64℃)  
カーボンブラック（BP1300、キャボット社製） 10 g  
ジエチルエーテル/ジクロロメタン混合溶液（50：50） 300 g

上記成分をボールミルによって10時間混合して分散させた。得られた分散液を、ポリエチレングリコールの20%水溶液400gに投入し、ホモミキサーによって1分間分散処理した。それに続いて30秒の間に、40重量%の炭酸カルシウム水溶液50gをホモミキサーで攪拌しながら添加し、さらに2分間を攪拌し、2000gの純水中に投入した。ウォーターバス中において80℃に保持し、スリーワンモーターにて攪拌しながら4時間保持した。それにより平均粒子径6.4μmの凹部を有する規則性のない不定形粒子を得た。この状態の懸濁液の温度を98℃に上昇し、その温度で1時間保持して、ほぼ同一粒子径のままで球形化して、球形であるが表面に部分的に凹凸を有する粒子を得た。

【0030】その後、ウォーターバス中に水を投入し、2時間で35℃まで冷却した。さらに吸引濾過による純水洗浄処理を5回繰り返した。真空乾燥機で乾燥し、解砕した後、43μm網でふるい、平均粒径6.4μmの球形トナーを得た。得られた球形トナーおよび上記の凹部を有する規則性のない不定形のトナーについて、それぞれ疎水性シリカ（比表面積換算径12nm）0.8%を添加し、そして、平均粒子径50μmのフェライトキ

\*連続走行試験を行ったところ、20万枚コピーを行った後も画質は良好であり、現像剤中のトナー破壊微粉を定量したところ、初期の状態から殆ど変化してゐない差異が認められなかった。

#### 【0027】実施例2

※μmの球形トナーを得た。得られた球形トナーおよび上記の凹部を有する規則性のない不定形のトナーについて、それぞれ疎水性シリカ（比表面積換算径12nm）0.8%を添加し、そして、平均粒子径50μmのフェライトキャリアと8：92の重量比率で混合して現像剤を得た。これらの現像剤について、複写機（Vivace 500改造機、富士ゼロックス社製）によって転写効率の評価を行ったところ、この球形トナーは96%の転写効率を示し、他方凹部を有する規則性のない不定形のトナーは88%の転写効率を示した。また、この球形トナーについて繰り返し使用して、連続走行試験を行ったところ、10万枚コピーを行った後も画質は良好であり、クリーニング不良の発生はみられなかった。

#### 【0029】実施例3

30 ヤリアと5：95の重量比率で混合して現像剤を得た。これらの現像剤について、複写機（Vivace 500改造機、富士ゼロックス社製）によって転写効率の評価を行ったところ、この球形トナーは99%の転写効率を示し、他方、凹部を有する規則性のない不定形のトナーは90%の転写効率を示した。また、球形トナーについて繰り返し使用して、連続走行試験を行ったところ、15万枚コピーを行った後も画質は良好であり、クリーニング不良の発生は認められなかった。

#### 【0031】

40 【発明の効果】本発明においては、結着樹脂と着色剤とを水と混和しない溶剤中で混合し、得られた組成物を分散安定剤の存在下で水系媒体中に分散させ、加熱および/または減圧により溶剤を除去して、表面に凹凸を有する粒子を形成した後、加熱により球形化または変形させることにより、形成されるトナー粒子の合一化が阻止されると共に、粒径分布の制御が容易になり、狭い粒径分布の球形トナーを得ることができる。また、本発明によって得られるトナーは、良好な現像性、転写性、定着性、クリーニング性と、キャリアおよび感光体の汚染の低減を実現し、安定した帯電性を示し、さらにブレード

11

クリーニングによってもクリーニング不良が発生せず、  
回収されたトナーを現像機に戻して再使用する場合に

12

も、高画質の複写像を安定して形成することが可能である。